

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月22日
Date of Application:

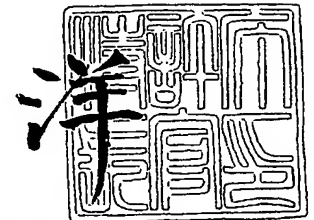
出願番号 特願2003-424651
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-424651]

出願人 東洋紡績株式会社
Applicant(s):

2005年 2月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2005-3012068

【書類名】 特許願
【整理番号】 CN03-0934
【提出日】 平成15年12月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 D03D 15/00
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究
 所内
 【氏名】 霧山 晃平
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究
 所内
 【氏名】 村瀬 浩貴
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究
 所内
 【氏名】 阿部 幸浩
【特許出願人】
 【識別番号】 000003160
 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
 【代表者】 津村 準二
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 000619
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

(a/b) $\times 100$ で定義される強度保持率 (%) の値が 80% 以上であることを特徴とするポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする繊維編物。

但し、 a : ポリベンザゾール繊維フィラメントを、撚り係数 30 になるように S 撚りで撚りかけを行った後 30 秒放置し、その後 S 撚りで撚り係数 6 になる撚り数まで解撚し、その後 80℃ 相対湿度 80% の環境下で 240 時間処理した後に室温下に取り出して測定したポリベンザゾール繊維フィラメントの強度をいう [cN/dtex]

b : ポリベンザゾール繊維フィラメントを、撚り係数 30 になるように S 撚りで撚りかけを行った後 30 秒放置し、その後 S 撚りで撚り係数 6 になる撚り数まで解撚した後測定したポリベンザゾール繊維フィラメントの強度をいう [cN/dtex]

【請求項 2】

ポリベンザゾール繊維の単糸の平均直径 D が $5 \sim 22 \mu\text{m}$ 、糸長 100 mm の測定での平均強度が 4.5 GPa 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の繊維編物。

【請求項 3】

ポリベンザゾール繊維の、繊維長 500 mm にわたって 10 mm 間隔で単糸の直径を測定した際の変動係数 CV (標準偏差/平均値) が 0.08 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の繊維編物。

【請求項 4】

ポリベンザゾール繊維中に残留する無機塩基と鉍酸の化学量論比が $0.8 \sim 1.4 : 1$ であることを特徴とする請求項 1 記載の繊維編物。

【請求項 5】

熱分解温度が 200℃ 以上である鉍酸に溶解する有機顔料をポリベンザゾール繊維中に含有してなることを特徴とする請求項 1 記載の繊維編物。

【請求項 6】

ポリベンザゾール繊維中の有機顔料の含有率が 2～8 質量% であることを特徴とする請求項 5 記載の繊維編物。

【書類名】明細書

【発明の名称】織編物

【技術分野】

【0001】

本発明は高強度、高耐熱を必要とする消防服、耐熱服、作業服等に用いる防護材料、防護衣料、および高強度、高耐熱を必要とする搬送材、クッション材、被覆保護材等に用いる産業用資材を構成する繊維構造物に関するもので、さらに詳しくは、高温高湿度下に暴露されたときに優れた耐久性を有するポリベンザゾール繊維からなる織編物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

高強度、高耐熱性を有する繊維として、ポリベンゾオキサゾールもしくはポリベンゾチアゾールまたはこれらのコポリマーから構成されるポリベンザゾール繊維が知られており、また、ポリベンザゾール繊維からなる織編物も公知である。

【0003】

通常、ポリベンザゾール繊維は、上記ポリマーやコポリマーと酸溶媒を含むドープを紡糸口金より押し出した後、凝固性流体（水、または水と無機酸の混合液）中に浸漬して凝固させ、さらに水洗浴中で徹底的に洗浄し大部分の溶媒を除去した後、無機塩基の水溶液槽を通り、糸中に抽出されずに残っている酸を中和した後、乾燥することによって得られる。

【0004】

この様にして製造されるポリベンザゾール繊維は上記に記載した通り、強度、弾性率などの力学特性に優れるため、防護材料、防護衣料および産業用資材を構成する繊維構造物としても使用されていることは前述した通りであるが、さらなる性能の向上が期待されており、特に、高温高湿度下に長時間暴露された場合に強度を十分に維持することができるポリベンザゾール繊維からなる織編物が強く望まれていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、本発明は上記事情に着目してなされたものであり、その目的は、高温高湿度下に長時間暴露されても強度低下の小さいポリベンザゾール繊維からなる織編物を提供することであり、特に防護材料、防護衣料および産業用資材を構成する繊維構造物に用いる織編物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち、本発明は、以下の構成を採用するものである。

1. $(a/b) \times 100$ で定義される強度保持率 (%) の値が 80% 以上であることを特徴とするポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする織編物。

但し、a: ポリベンザゾール繊維フィラメントを、撚り係数 30 になるように S 撚りで撚りかけを行った後 30 秒放置し、その後 S 撚りで撚り係数 6 になる撚り数まで解撚し、その後 80℃ 相対湿度 80% の環境下で 240 時間処理した後に室温下に取り出して測定したポリベンザゾール繊維フィラメントの強度をいう [cN/dtex]

b: ポリベンザゾール繊維フィラメントを、撚り係数 30 になるように S 撚りで撚りかけを行った後 30 秒放置し、その後 S 撚りで撚り係数 6 になる撚り数まで解撚した後測定したポリベンザゾール繊維フィラメントの強度をいう [cN/dtex]

2. ポリベンザゾール繊維の単糸の平均直径 D が 5 ~ 22 μm 、糸長 100 mm の測定での平均強度が 4.5 GPa 以上であることを特徴とする上記第 1 記載の織編物。

3. ポリベンザゾール繊維の、繊維長 500 mm にわたって 10 mm 間隔で単糸の直径を測定した際の変動係数 CV (標準偏差/平均値) が 0.08 以下であることを特徴とする上記第 1 記載の織編物。

4. ポリベンザゾール繊維中に残留する無機塩基と鉍酸の化学量論比が0.8～1.4:1であることを特徴とする上記第1記載の繊維物。
5. 熱分解温度が200℃以上である鉍酸に溶解する有機顔料をポリベンザゾール繊維中に含有してなることを特徴とする上記第1記載の繊維物。
6. ポリベンザゾール繊維中の有機顔料の含有率が2～8質量%であることを特徴とする上記第5記載の繊維物。

すなわち、本発明者らは、熱分解温度が200℃以上の高耐熱性であり鉍酸に溶解する有機顔料で、好ましくはその分子構造中に-N=及び/又はNH-基を有するもの、なかでもペリノン及び/又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類を糸中に特定量含有せしめることにより、上記記載の有機顔料を糸中に含有せしめない場合と比較して、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても強度低下が小さい繊維物が得られること、さらに、ポリベンザゾール繊維の糸内部のpHが7近傍になるように保持することが非常に重要であり、それにより、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても強度低下が小さい繊維物が得られることを見出し、発明を完成するに至ったものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明によると、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度を十分に維持することができる防護材料、防護衣料および産業用資材等の繊維構造物に好適なポリベンザゾール繊維を含む繊維物を提供することを可能とした。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

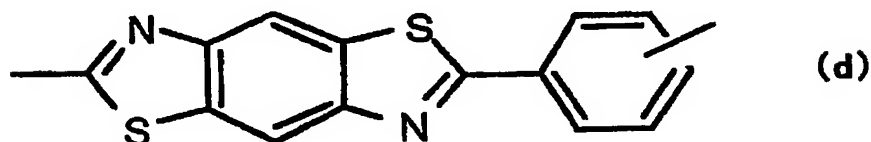
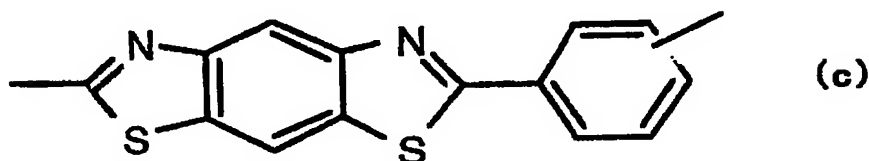
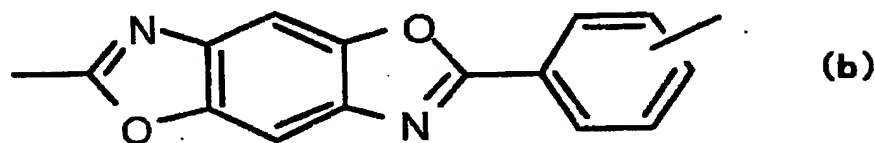
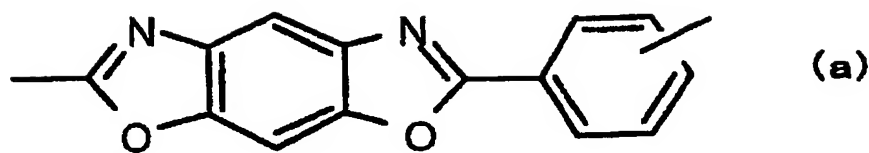
本発明に係るポリベンザゾール繊維とは、ポリベンザゾールポリマーよりなる繊維をいい、ポリベンザゾール（以下、PBZともいう）とは、ポリベンゾオキサゾール（以下、PBOともいう）、ポリベンゾチアゾール（以下、PBTともいう）、またはポリベンズイミダゾール（以下、PBIともいう）から選ばれる1種以上のポリマーをいう。本発明においてPBOは芳香族基に結合されたオキサゾール環を含むポリマーをいい、その芳香族基は必ずしもベンゼン環である必要は無い。さらにPBOは、ポリ（p-フェニレンベンゾビスオキサゾール）や芳香族基に結合された複数のオキサゾール環の単位からなるポリマーが広く含まれる。同様の考え方は、PBTやPBIにも適用される。また、PBO、PBT及び、またはPBIの混合物、PBO、PBT及びPBIのブロックもしくはランダムコポリマー等のような二つまたはそれ以上のポリベンザゾールポリマーの混合物、コポリマー、ブロックポリマーも含まれる。

【0009】

PBZポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくは鉍酸中、特定濃度で液晶を形成するライオトロピック液晶ポリマーから選択される。当該ポリマーは構造式(a)～(f)に記載されているモノマー単位から成る。

【0010】

【化1】



【0011】

ポリベンザゾール繊維は、PBZポリマーを含有するドーブより製造されるが、当該ドーブを調製するための好適な溶媒としては、クレゾールやそのポリマーを溶解しうる非酸化性の酸が挙げられる。好適な非酸化性の酸の例としては、ポリリン酸、メタンスルホン酸および高濃度の硫酸あるいはそれらの混合物が挙げられる。中でもポリリン酸及びメタンスルホン酸、特にポリリン酸が好適である。

【0012】

ドーブ中のポリマー濃度は好ましくは少なくとも約7質量%であり、より好ましくは少なくとも10質量%、特に好ましくは少なくとも14質量%である。最大濃度は、例えばポリマーの溶解性やドーブ粘度といった実際上の取り扱い性により限定される。それらの限界要因のために、ポリマー濃度は通常では20質量%を越えることはない。

【0013】

本発明において、好適なポリマーまたはコポリマーとドーブは公知の方法で合成される

。例えばWolfeらの米国特許第4,533,693号明細書(1985.8.6)、Sybertらの米国特許第4,772,678号明細書(1988.9.22)、Harrisの米国特許第4,847,350号明細書(1989.7.11)またはGregoryらの米国特許第5,089,591号明細書(1992.2.18)に記載されている。要約すると、好適なモノマーは非酸化性で脱水性の酸溶液中、非酸化性雰囲気中で高速攪拌及び高剪断条件のもと約60℃から230℃までの段階的または一定昇温速度で温度を上げることによって反応させられる。

【0014】

このようにして得られるドーブを紡糸口金から押し出し、空間で引き伸ばしてフィラメントに形成される。好適な製造法は先に述べた参考文献や米国特許第5,034,250号明細書に記載されている。紡糸口金を出たドーブは紡糸口金と洗浄バス間の空間に入る。この空間は一般にエアギャップと呼ばれているが、空気である必要はない。この空間は、溶媒を除去すること無く、かつ、ドーブと反応しない溶媒で満たされている必要があり、例えば空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等が挙げられる。

【0015】

紡糸後のフィラメントは、過度の延伸を避けるために洗浄され溶媒の一部が除去される。そして、更に洗浄され、適宜水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム等の無機塩基で中和され、ほとんどの溶媒は除去される。ここでいう洗浄とは、ポリベンザゾールポリマーを溶解している鉱酸に対し相溶性であり、ポリベンザゾールポリマーに対して溶媒とならない液体に繊維またはフィラメントを接触させ、ドーブから酸溶媒を除去することである。好適な洗浄液体としては、水や水と酸溶媒との混合物がある。フィラメントは、好ましくは残留鉱酸濃度が8000ppm以下、更に好ましくは5000ppm以下に洗浄される。その後、フィラメントは、乾燥、熱処理、巻き取り等が必要に応じて行われる。

【0016】

本発明における熱分解温度が200℃以上の高耐熱性を有し鉱酸に溶解する有機顔料としては、重合時あるいはポリマードープ中に添加して紡糸後も繊維中に残るものであればよく、具体例としては、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、染色レーキ、イソインドリノン類、イソインドリン類、ジオキサジン類、ペリノン及び／又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類等が挙げられる。その中でも分子内に-N=及び／又はNH-基を有するものが好ましく、より好ましくはペリノン及び／又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類である。

【0017】

ペリノン及び／又はペリレン類としては、ビスベンズイミダゾ[2, 1-b:2', 1'-i]ベンゾ[1mn][3, 8]フェナントロリン-8, 17-ジオン、ビスベンズイミダゾ[2, 1-b:1', 2'-j]ベンゾ[1mn][3, 8]フェナントロリン-6, 9-ジオン、2, 9-ビス(p-メトキシベンジル)アントラ[2, 1, 9-def:6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトラ-2, 9-ビス(p-エトキシベンジル)アントラ[2, 1, 9-def:6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトラ-2, 9-ビス(3, 5-ジメチルベンジル)アントラ[2, 1, 9-def:6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトラ-2, 9-ビス(p-メトキシフェニル)アントラ[2, 1, 9-def:6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトラ-2, 9-ビス(p-エトキシフェニル)アントラ[2, 1, 9-def:6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトラ-2, 9-ビス(3, 5-ジメチルフェニル)アントラ[2, 1, 9-def:6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトラ-2, 9-ジメチルアントラ[2, 1, 9-def:6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトラ-2, 9-ビス(4-フェニルアゾフェニル)アントラ[2, 1, 9-def:6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10

(2H, 9H) - テトロン、8, 16 - ピランスレンジオン等があげられる。
これらのペリノン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。

【0018】

フタロシアニン類としては、フタロシアニン骨格を有していればその中心に配位する金属の有無および原子種は問わない。これらの化合物の具体例としては、29H, 31H - フタロシアニネート(2-) - N29, N30, N31, N32銅、29H, 31H - フタロシアニネート(2-) - N29, N30, N31, N32鉄、29H, 31H - フタロシアニネート - N29, N30, N31, N32コバルト、29H, 31H - フタロシアニネート(2-) - N29, N30, N31, N32銅、オキソ(29H, 31H - フタロシアニネート(2-) - N29, N30, N31, N32), (SP-5-12) チタニウム等があげられる。また、これらのフタロシアニン骨格が1個以上のハロゲン原子、メチル基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。

これらのフタロシアニン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。

【0019】

キナクリドン類としては、5, 12 - ジヒドロ - 2, 9 - ジメチルキノ[2, 3-b]アクリジン - 7, 14 - ジオン、5, 12 - ジヒドロキノ[2, 3-b]アクリジン - 7, 14 - ジオン、5, 12 - ジヒドロ - 2, 9 - ジクロロキノ[2, 3-b]アクリジン - 7, 14 - ジオン、5, 12 - ジヒドロ - 2, 9 - ジブロモキノ[2, 3-b]アクリジン - 7, 14 - ジオン等があげられる。

これらのキナクリドン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。

【0020】

また、ペリレン類、ペリノン類、フタロシアニン類およびキナクリドン類の2つまたは3つ以上の化合物の併用も可能である。

勿論本発明技術内容はこれらに限定されるものではない。

【0021】

これらの有機化合物を糸中に含有させる方法としては、特に限定されず、ポリベンザゾールの重合のいずれの段階または重合終了時のポリマードープの段階で含有させることができる。例えば、有機顔料をポリベンザゾールの原料を仕込む際に同時に仕込む方法、段階的または任意の昇温速度で温度を上げて反応させている任意の時点で添加する方法、また、重合反応終了時に反応系中に添加し、攪拌混合する方法が好ましい。

【0022】

本発明に係る繊維物に使用されるポリベンザゾール繊維の最大の特徴は、撓係数30で撚りかけした後、80℃相対湿度80%の環境下で240時間処理した後の強度保持率が80%以上であることである。好ましくは80~100%、更に82~100%、更に84~100%、更に85~100%、更に80~99%、更に80~98%、更に84~98%である。ポリベンザゾール繊維は分子自身の剛直性が高く、分子鎖同士の相互作用が小さいため、糸に曲げ応力がかかると繊維軸方向に対して垂直方向にキンクバンドが発生する。後加工の種類によりキンクバンドの発生の程度に差はあるものの、後加工処理を行うと通常キンクバンドが発生する。また、単に糸に撚りをかけるだけでも撚り数が高くなるとキンクバンドが発生する。キンクバンドが発生したポリベンザゾール繊維を高温かつ高湿度下に長時間暴露すると、キンクバンドがない場合と比較して、暴露による強度低下が大きくなる傾向があるが、紡糸後の糸中に前記の有機顔料を含んでいることにより、キンクバンドが発生した場合でも、高温高湿度に対する耐久性、すなわち、高温高湿度下に長時間暴露したときの強度低下を小さくすることができる。これにより、織物、編物、組み紐、ロープ、コードなどの後加工工程において糸がダメージを受けて糸にキンクバンドが発生した後でも高温高湿度に対して優れた耐久性を有するようになる。ここでいう有機顔料は前述のごとく熱分解温度が200℃以上の耐熱性を有し、鉱酸に溶解するものであり、好ましくはその分子構造中に-N=及び/又はNH-を有する有機顔料である。より好ましくは、ペリノン及び/又はペリレン類、フタロシアニン類またはキナクリドン類の有機顔料である。

【0023】

本発明に係る織編物に使用されるポリベンザゾール繊維は、望ましくは繊維中に残留する無機塩基と鉍酸の化学量論比が0.8～1.4:1であることである。繊維中に残留する無機塩基と鉍酸の化学量論比が0.8未満であれば、糸内部のpHが極端に酸性となるため、PBZ分子の加水分解が進行し、強度が低下しやすくなる。キंकバンドがない場合と比較して、キंकバンドが発生したポリベンザゾール繊維ではこの傾向がさらに顕著になり、高温かつ高湿度下に長時間暴露されることによる強度低下が大きくなる。一方、繊維中に残留する無機塩基と鉍酸の化学量論比が1.4を超えると、糸内部のpHが極端に塩基性となるため、PBZ分子の加水分解が進行し、強度が低下しやすくなる。キंकバンドがない場合と比較して、キंकバンドが発生したポリベンザゾール繊維ではその傾向がさらに顕著になり、高温かつ高湿度下に長時間暴露されることによる強度低下が大きくなる。以上より、繊維中に残留する無機塩基と鉍酸の化学量論比は0.8～1.4:1であることが望ましく、より好ましくは1.0～1.3:1であり、繊維中どの部分においても上記化学量論比を実現していることが望ましい。洗浄中での無機塩基による中和方法として、ガイドオイリング方式、シャワリング方式、ディップ方式などが挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0024】

本発明に係る織編物に使用されるポリベンザゾール繊維は、前述した有機顔料の繊維中の含有率が2～8質量%であることが望ましい。含有率が2質量%未満であれば、有機顔料を糸中に含有せしめることによる期待効果、すなわち、糸にキंकバンドが発生した後耐久性、具体的には高温かつ高湿度下に長時間暴露されることによる強度低下抑制効果が低減される。一方、含有率が8質量%を超えると、フィラメント織度の増加や織度斑を惹起し、初期の糸強度が低くなるため好ましくない。含有率が2～8質量%の範囲では、糸中で有機顔料が欠点となって繊維の初期強度が低下することも無く、また、紡糸時の可紡性も良好であり、糸切れの無い良好な操業性が維持される。これは、添加した顔料が鉍酸に溶解するため、ポリマードープ中でも溶解しているためと推測しているが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

好ましくは3～6質量%である。

【0025】

本発明に係る織編物に使用されるポリベンザゾール繊維は、単糸の平均直径Dが5～22 μ m、好ましくは10～20 μ mである。

また、糸長100mmの測定での平均強度が、4.5GPa以上、好ましくは5.0～8.0GPaである。

【0026】

更に本発明に係る織編物に使用されるポリベンザゾール繊維は、上述のとおり、望ましくは有機顔料を繊維中に含有せしめたものである。したがって繊維の繊維径斑に対しては、十分な管理が要求される。本発明に係るポリベンザゾール繊維は、繊維長500mmにわたって10mm間隔で単糸の直径を測定した際の変動係数CV（標準偏差/平均値）が0.08以下であることが望ましい。0.08を超えると、細い部分での応力集中が生じ破断が発生しやすくなる。好ましくは0.06以下である。

【0027】

本発明の対象となる織編物とは、他の繊維と組み合わせた複合織編物も本発明の範囲である。他の繊維とは、天然繊維、有機繊維、金属繊維、無機繊維、鉍物繊維等である。さらに、組み合わせ方法について特に限定されるものではなく、織物においては交織や二重織やリップストップ等、編物については交編や二重編でさらに丸編、横編、経編、ラッセル編等が可能である。また、織編物を構成する繊維束についても、特に限定されるものではなく、モノフィラメント、マルチフィラメント、撚糸、合撚糸、カバリング糸、紡績糸、牽紡糸、芯鞘構造糸、組紐等を使用することができる。

以下に実例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記の実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の主旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実

施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術範囲に含まれる。

【実施例】

【0028】

(ポリベンザゾール繊維フィラメントの撚りかけ方法)

JIS-L1013に準じて、検ねん器を用い、つかみ間隔を50cmとして、下記の計算式から得られる所定荷重のもと、検ねん器に試料を取り付け、撚り係数30となるように撚りかけを行った。なお、撚りかけはS撚りとした。30秒放置した後、S撚りで撚り係数6になる撚り数まで解撚し、S撚りの撚り係数6のサンプルを得た。なお、撚りかけの際の所定荷重(a)の計算式、および撚り係数(K)と撚り数(Tw)の関係式を下記に示す。

$$a = (1/10) D$$

$$K = 0.124 \times Tw \times D^{1/2}$$

a: 所定荷重 (g)

Tw: 撚数 (回/inch)

D: フィラメント繊維 (Dtex)

【0029】

(ポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価方法)

高温かつ高湿度下における耐久性の評価は、高温かつ高湿度保管処理前の引張強度に対する処理後の引張強度の保持率で評価を行った。

直径10cmの樹脂ボビンに、上記に記載した撚りかけ方法により撚りをかけたサンプル(S撚りの撚り係数6の状態)を巻き付けた状態で恒温恒湿器中、高温かつ高湿度保管処理した後サンプルを取り出し、室温下で引張試験を実施して得られた引張強度測定値をa(cN/dtex)、上記に記載した撚りかけ方法により撚りをかけたサンプル(S撚りの撚り係数6の状態)の引張試験を室温下で実施して得られた引張強度の測定値をb(cN/dtex)とし、aをbで割って100を掛けて強度保持率を求めた。なお、高温高湿度下での保管処理にはヤマト科学社製Humidic Chamber 1G43Mを使用し、恒温恒湿器中に光が入らないよう完全に遮光して、80℃、相対湿度80%の条件下にて240時間処理を実施した。引張強度の測定は、JIS-L1013に準じて引張試験機(島津製作所製、型式AG-50KNG)にて測定した。

【0030】

(繊維編物サンプルの高温かつ高湿度下における耐久性の評価方法)

高温かつ高湿度下における耐久性の評価は、サンプルを恒温恒湿器中で高温かつ高湿度保管処理した後、標準状態(温度: 20±2℃、相対湿度: 65±2%)の試験室内に取り出し、30分以内に引張試験を実施し、高温かつ高湿度保管処理前の引張強度に対する処理後の引張強度の保持率で評価を行った。高温高湿度下での保管処理にはヤマト科学社製Humidic Chamber 1G43Mを使用し、恒温恒湿器中に光が入らないよう完全に遮光して、80℃、相対湿度80%の条件下にて240時間処理を実施した。繊維物の引張強度の測定は、JIS-L1096に準じ、また、編物の引張強度の測定は、JIS-L1018に準じて、引張試験機(島津製作所製、型式AG-50KNG)にて測定した。

【0031】

(ポリベンザゾール繊維フィラメント中の残留リン濃度、ナトリウム濃度)

フィラメント中の残留リン濃度は、試料を湿式分解後、モリブデンブルー法による比色分析により求めた。フィラメント中のナトリウム濃度は試料を炭化、灰化、酸溶解後、1.2N-HCl溶液とし、原子吸光法により求めた。

【0032】

(ポリベンザゾール繊維の繊維径の測定)

繊維径の測定は、光学的な手法、マイクロメーターのような機械的な手法のいずれであってもよいが、測定作業の簡便性から走査電子顕微鏡(SEM)や、レーザー式外径測定器等の光学でできる方法が好ましい。また、繊維母集団の全体像を反映させる為に、多くの単糸

の測定実施する必要がある。まず、可能な限り多くの単糸の測定をする必要があり、少なくとも全フィラメント数の5%さらに好ましくは全フィラメント数の7%について測定を実施する必要がある。ポリベンザゾール繊維の太細変動はフィラメント間よりも糸長方向の変動の方が大きい場合が多いので、糸長方向にも十分な数の測定を実施する必要がある。従って、糸長方向には少なくとも500mm以上、より好ましくは750mm以上にわたって測定し、その際の測定間隔は間隔が広い場合でも25mm以下、より好ましくは12mm以下とする。測定間隔が長いと細くくびれた部分の繊維直径を測定点から漏らしてしまう恐れがあるが、現実的な変動パターンを考慮すると5mm未満の測定間隔では直径の変化量は極僅かである。かかる観点から本発明においては繊維長500mmにわたって10mm間隔での単糸直径の実測を採用した。走査電子顕微鏡(SEM)を用いて倍率5000倍で単糸直径を測定し、その平均値と正規分布を仮定した標準偏差を算出して、下記に示す式で変動係数(CV)を算出した。なお、事前に直径既知のラテックスビーズを用いて走査電子顕微鏡の倍率補正を行った後、測定を実施した。

$$CV = \text{単糸直径の標準偏差} [\mu m] / \text{単糸直径の平均値} [\mu m]$$

【0033】

(実施例1)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g, テレフタル酸1304g, 122%ポリリン酸10391gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が29dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ10.0kgにスレン74.0gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が11.5 μ m、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ポビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4600ppm、ナトリウム濃度は3600ppm、Na/Pモル比は1.05であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4220N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1660N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

【0034】

(実施例2)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g, テレフタル酸

1304 g, 122%ポリリン酸10391 gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30 dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ10.0 kgに銅フタロシアニン74.0 gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が11.5 μ m、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18 mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000 ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ポビンに巻き取った。なお、巻取速度は200 m/分とした。

巻き取った糸を1% NaOH水溶液で10秒間中和し、その後120秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4500 ppm、ナトリウム濃度は2400 ppm、Na/Pモル比は0.72であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51 mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1 Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2 Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4250 N/3 cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1 Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1710 N/5 cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は80%であった。

【0035】

(実施例3)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5 g, テレフタル酸1304 g, 122%ポリリン酸10391 gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30 dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ10.0 kgに銅フタロシアニン74.0 gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が11.5 μ m、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18 mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000 ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ポビンに巻き取った。なお、巻取速度は200 m/分とした。

巻き取った糸を1% NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4400 ppm、ナトリウム濃度は3600 ppm、Na/Pモル比は1.10であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は88%であった。

得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4250N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は87%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1670N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

【0036】

(実施例4)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g、テレフタル酸1304g、122%ポリリン酸10391gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ10.0kgに銅フタロシアニン74.0gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ポビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後3秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4700ppm、ナトリウム濃度は5400ppm、Na/Pモル比は1.55であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4190N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は84%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1660N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

【0037】

(実施例5)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g、テレフタル酸1304g、122%ポリリン酸10391gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと

昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30 dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ10.0 kgに銅フタロシアニン22.0 gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が11.5 μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18 mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000 ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ポビンに巻き取った。なお、巻取速度は200 m/分とした。

巻き取った糸を1% NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4500 ppm、ナトリウム濃度は4000 ppm、Na/Pモル比は1.20であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は81%であった。

得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51 mmのステーブルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1 Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2 Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4300 N/3 cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1 Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1740 N/5 cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

【0038】

(実施例6)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5 g、テレフタル酸1304 g、12.2%ポリリン酸10391 gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30 dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) ドープ10.0 kgに銅フタロシアニン162.5 gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が11.5 μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18 mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000 ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ポビンに巻き取った。なお、巻取速度は200 m/分とした。

巻き取った糸を1% NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4400 ppm、ナトリウム濃度は3400 ppm、Na/Pモル比は1.04であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価

を実施した結果、強度保持率は87%であった。

得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4010N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は87%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1590N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

【0039】

(実施例7)

窒素気流下、122%ポリリン酸10827.5g中に4,6-ジアミノレゾルシノー
ル二塩酸塩1672.5g, テレフタル酸1263.5gを添加して60℃で1時間攪拌
した後、ゆっくりと昇温して120℃で4時間、135℃で20時間、150℃で5時間
反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸28.0gと銅フタロシアニ
ン97.5gを116%ポリリン酸372.0gに添加した分散液を加えた後、170℃
で5時間、200℃で10時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固
有粘度が29dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸
を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを
押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするよ
うに配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエア
ギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバ
ーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リ
ン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ポビン
に巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後120秒間水洗した後、
80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃
度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4600ppm、ナトリウム濃度は24
00ppm、Na/Pモル比は0.70であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価
を実施した結果、強度保持率は84%であった。

得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作
し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わ
せて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み
本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4240N/3c
mであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結
果、強度保持率は83%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向
に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1690
N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を
実施した結果、強度保持率は82%であった。

【0040】

(実施例8)

窒素気流下、122%ポリリン酸10827.5g中に4,6-ジアミノレゾルシノー
ル二塩酸塩1672.5g, テレフタル酸1263.5gを添加して60℃で1時間攪拌

した後、ゆっくりと昇温して120℃で4時間、135℃で20時間、150℃で5時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸28.0gと銅フタロシアニン97.5gを116%ポリリン酸372.0gに添加した分散液を加えた後、170℃で5時間、200℃で10時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が29dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ポビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4900ppm、ナトリウム濃度は4200ppm、Na/Pモル比は1.15であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は89%であった。

得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4210N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は88%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1660N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

【0041】

(実施例9)

窒素気流下、122%ポリリン酸10827.5g中に4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g、テレフタル酸1263.5gを添加して60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して120℃で4時間、135℃で20時間、150℃で5時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸28.0gと銅フタロシアニン97.5gを116%ポリリン酸372.0gに添加した分散液を加えた後、170℃で5時間、200℃で10時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が29dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ポビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後3秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4800ppm、ナトリウム濃度は5600

ppm、Na/Pモル比は1.57であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4150N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1670N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

【0042】

(実施例10)

窒素気流下、122%ポリリン酸10827.5g中に4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g、テレフタル酸1263.5gを添加して60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して120℃で4時間、135℃で20時間、150℃で5時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸28.0gと銅フタロシアニン28.0gを116%ポリリン酸372.0gに添加した分散液を加えた後、170℃で5時間、200℃で10時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ポビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4500ppm、ナトリウム濃度は3800ppm、Na/Pモル比は1.14であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4380N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1760N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

【0043】

(実施例11)

窒素気流下、122%ポリリン酸10827.5g中に4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g, テレフタル酸1263.5gを添加して60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して120℃で4時間、135℃で20時間、150℃で5時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸28.0gと銅フタロシアニン205.5gを116%ポリリン酸372.0gに添加した分散液を加えた後、170℃で5時間、200℃で10時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28 dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5 μ m、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ポビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4800ppm、ナトリウム濃度は3900ppm、Na/Pモル比は1.09であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は87%であった。

得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は3990N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1560N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

【0044】

(実施例12)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g, テレフタル酸1304g, キナクリドン96.0g, 122%ポリリン酸10391gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が24 dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5 μ m、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ポビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度

、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4900ppm、ナトリウム濃度は3900ppm、Na/Pモル比は1.07であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4120N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は84%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1610N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

【0045】

(比較例1)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g、テレフタル酸1304g、122%ポリリン酸10391gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4400ppm、ナトリウム濃度は4000ppm、Na/Pモル比は1.22であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は77%であった。

得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4270N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は72%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1590N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は70%であった。

【0046】

以上の結果を表1にまとめる。表1より明らかなように、比較例と比べ、実施例のポリベンザゾール繊維からなる織物は耐久性が良好であることが分かる。

【0047】

【表1】

	顔料の種類	ポリベンザゾール繊維										ポリベンザゾール繊維織物		
		繊維中の 顔料含有率 %	初期強度 GPa	CV	繊維中 リン濃度 ppm	繊維中 Na濃度 ppm	Na/P モル比	高温かつ高湿度下における 耐久性の評価結果 %	織物物性 N/3cm	目付 g/m ²	耐久性 %			
実施例1	スレン	5.0	5.8	0.047	4600	3600	1.05	86	5600	135	83			
実施例2	銅フタロシアニン	5.0	5.9	0.036	4500	2400	0.72	83	5580	136	80			
実施例3	銅フタロシアニン	5.0	5.9	0.034	4400	3600	1.10	88	5620	135	85			
実施例4	銅フタロシアニン	5.0	5.8	0.040	4700	5400	1.55	86	5550	136	82			
実施例5	銅フタロシアニン	1.5	6.0	0.047	4500	4000	1.20	81	5690	133	79			
実施例6	銅フタロシアニン	10	5.8	0.062	4400	3400	1.04	87	5280	138	84			
実施例7	銅フタロシアニン	5.0	5.9	0.057	4600	2400	0.70	84	5500	135	80			
実施例8	銅フタロシアニン	5.0	5.8	0.043	4900	4200	1.15	89	5480	136	84			
実施例9	銅フタロシアニン	5.0	5.8	0.039	4800	5600	1.57	86	5560	135	82			
実施例10	銅フタロシアニン	1.5	6.1	0.031	4500	3800	1.14	82	5770	134	78			
実施例11	銅フタロシアニン	10	5.5	0.059	4800	3900	1.09	87	5310	137	84			
実施例12	キナクリドン	5.0	5.7	0.039	4900	3900	1.07	85	5500	135	82			
比較例1	—	0	6.3	0.028	4400	4000	1.22	77	5540	133	61			

【産業上の利用可能性】

【0048】

本発明によると、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合に強度を十分に維持することができるポリベンザゾール繊維からなる織編物が提供できるため、耐久性に優れた防護材料、防護衣料、および産業用資材を構成する繊維材料を提供することが可能となり、産業用資材として実用性を高め利用分野を拡大する効果が絶大である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高温高湿度下に長時間暴露されても強度低下の小さいポリベンザゾール繊維からなる織編物を提供すること、特に防護材料、防護衣料および産業用資材を構成する繊維構造物に用いる織編物を提供することを目的とする。

【解決手段】 熱分解温度が200℃以上の高耐熱性であり鉍酸に溶解する有機顔料で、好ましくはその分子構造中に-N=及び/又はNH-基を有するもの、なかでもペリノン及び/又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類を糸中に含有せしめることにより、燃係数30で燃りかけした後に80℃相対湿度80%の環境下で240時間処理した後の強度保持率が80%以上であるポリベンザゾール繊維とし、かかる繊維を少なくとも一部に用いて織編物とする。

特願 2003-424651

出願人履歴情報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所

氏名

1990年 8月10日

新規登録

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

東洋紡績株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018392

International filing date: 09 December 2004 (09.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-424651
Filing date: 22 December 2003 (22.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.